

1/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT
AN - 1985-027922 [05]
AP - JP19830098662 19830601
PR - JP19830098662 19830601
TI - Plasma CVD for forming composite alumina coating film - improved in toughness by zirconium di:oxide or hafnium di:oxide
IW - PLASMA CVD FORMING COMPOSITE ALUMINA COATING FILM IMPROVE TOUGH ZIRCONIUM DI OXIDE HAFNIUM DI OXIDE
PA - (SUME) SUMITOMO ELECTRIC IND CO
PN - JP59222570 A 19841214 DW198505 003pp
ORD - 1984-12-14
IC - C04B41/06 ; C23C11/08
FS - CPI
DC - L02 M13
AB - J59222570 A substrate material, e.g. a sintered hard alloy, ceramics, cermet or high-speed steel, is placed inside a vessel. The gaseous mixt. of H₂, AlCl₃, one or both of CO and CO₂ and one or both of ZrCl₄ and HfCl₄ is introduced into the vessel. A composite ceramic coating film comprising Al₂O₃ and ZrO₂ and/or HfO₂ is formed on the substrate by plasma CVD. The vol. ratio of ZrCl₄ or HfCl₄ to AlCl₃ is pref. 0.5-30. The inner pressure of the vessel is pref. held at 0.1-10 torr.
- USE/ADVANTAGE - The method is useful for forming a wear resistant coating film on the surface of a machine tool, a wear resistant tool, etc. By introducing ZrO₂ or HfO₂ as a solid soln. or a mixed component into the Al₂O₃ phase, the toughness of the coating film is improved. (0/0)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—222570

⑬ Int. Cl.³

C 23 C 11/08

C 04 B 41/06

識別記号

庁内整理番号

8218—4K

8216—4G

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月14日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 複合セラミックコーティング膜の製造法

友電気工業株式会社伊丹製作所
内

⑯ 特 願 昭58—98662

⑰ 発 明 者 飛岡正明

⑱ 出 願 昭58(1983)6月1日

伊丹市昆陽北1丁目1番1号住
友電気工業株式会社伊丹製作所
内

⑲ 発 明 者 中野稔

伊丹市昆陽北1丁目1番1号住
友電気工業株式会社伊丹製作所
内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 発 明 者 土居陽

㉒ 代 理 人 弁理士 上代哲司

伊丹市昆陽北1丁目1番1号住

明 細 書

1. 発明の名称

複合セラミックコーティング膜の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 超硬合金、セラミック、サーメット、高速度鋼を母材として、該母材を収容する容器内に水素と、三塩化アルミニウムと、一酸化炭素と二酸化炭素の1種以上と、四塩化ジルコニウムと四塩化ハフニウムの1種以上よりなる混合ガスとを流し、該雰囲気中でプラズマCVD法で Al_2O_3 と酸化ジルコニウム、 Al_2O_3 と酸化ハフニウム、または Al_2O_3 と酸化ジルコニウム・酸化ハフニウム、よりなる複合セラミックを被覆することを特徴とする複合セラミックコーティング膜の製造法。

(2) 特許請求の範囲第(1)項において四塩化ジルコニウムと四塩化ハフニウムの1種以上よりなるガスと三塩化アルミニウムの容積比率が0.5～3.0であつて、雰囲気中の圧力を0.1～1.0 Torrであることを特徴とする複合セラミックコーティング膜の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 技術分野

本発明は、耐熱性と靱性に優れた被覆硬質部材の製造法に関するものである。

(ロ) 技術的背景

超硬合金の表面に耐摩耗性の優れたTiC、TiN、 Al_2O_3 などの硬質物質を1種又は2種以上の単層又は2層以上被覆した被覆超硬合金は既に実用化されている。その中でも Al_2O_3 を外層とした二重被覆超硬合金工具は、 Al_2O_3 のもつ耐熱性、耐酸化性等のため優れた耐摩耗性を示すことが知られている。切削工具に要求される切削条件は年々過酷になつてきており、切削速度も300m/minを越える場合も多くなつてきており、より耐摩耗性の高い切削工具が要求されるようになってきている。これらの要求に対して、 Al_2O_3 膜厚を厚くする方向がある。しかしながら、従来のCVD法(化学蒸着法)で Al_2O_3 膜厚を反応時間を延ばすことによつて1 μ から数 μ にしていくと、刃先部の Al_2O_3 膜が他の部分よりも異常に厚くなつて、コー

ティングチップの靱性を著しく低下したり、膜のハクリが発生しやすくなる。このような結果になる理由の1つとして、アルミナ膜の成長速度が遅く又、反応ガスのチップ間への回り込みが悪いため、膜厚不均一性が拡大されるためと考えられる。CVD法においてこのような膜厚の不均一性（バラツキ）は反応雰囲気が高真空になる程、均一になることが知られるが、一方成長速度が極めて遅くなり通常10～60Torrで行なわれている。しかし Al_2O_3 の場合、成長速度の関係から、高真空では被覆できなかつた。この解決策の1つとして Al_2O_3 成長速度を速める手段として特開昭54-10314号に公知例としてTi、Zrおよび／又はHfイオンを0.8～0.5容量%ドーピングするというものがある。しかしながらこの方法によつても、膜厚不均一によるコーティングチップの靱性低下や膜ハクリの対策にはなりえない。

(イ) 発明の開示

本発明の要旨は、超硬合金、セラミックス、サメット、高速度鋼を母材として、該母材を収容

する容器内に水素と、三塩化アルミニウムと、一酸化炭素と二酸化炭素の1種以上と、四塩化ジルコニウムと四塩化ハフニウムの1種以上よりなる混合ガスとを流し、該雰囲気中でプラズマCVD法で Al_2O_3 と酸化ジルコニウム、 Al_2O_3 と酸化ハフニウム、または Al_2O_3 と酸化ジルコニウム、酸化ハフニウムよりなる複合セラミックスを被覆することを特徴としている。また四塩化ジルコニウムと四塩化ハフニウムの1種以上よりなるガスと三塩化アルミニウムの容積比率が0.5～30であつて、雰囲気中の圧力を0.1～10Torrであることを特徴とする。

また本発明は、耐摩耗性と靱性に優れるコーティングチップの製造法に関するものである。本発明の特徴は、コーティング膜の靱性を改良するために、 Al_2O_3 相に酸化ジルコニウム及び／又は酸化ハフニウム層を固溶体もしくは、混合体として存在せしめて、複合セラミックス化して高い靱性と耐摩耗性と耐熱性をもたせたものである。又コーティング膜の成長速度向上と均一性を改良するため

に、本発明は以下の点を特徴としている。

(1) プラズマCVD法で複合セラミックス層を生成する。

(2) 三塩化アルミニウムと、四塩化ジルコニウムと四塩化ハフニウムの1種以上のガスを $(ZrCl_4 + HfCl_4) / AlCl_3 = 0.2 \sim 30$ の比率で反応炉内へ導入する。

(3) 反応炉内圧力を0.1～10Torrとする。

かような方法によつて反応ガスがプラズマ化され、又 Al_2O_3 中に酸化ジルコニウム又は酸化ハフニウムがドーピングされ、 Al^{3+} の Al_2O_3 中での表面拡散が活性化されると考えられる。プラズマCVD法によつて、 Al_2O_3 の成長速度が高くなるだけでなく、高真空下でも高い成長速度が得られるので、膜厚不均一性も解決される。この原料ガスとしては、 H_2 と、COと CO_2 のうちの1種以上と、三塩化アルミニウムと、四塩化ジルコニウムと四塩化ハフニウムの1種以上のガスで、 $(四塩化ジルコニウム + 四塩化ハフニウム) / 三塩化アルミニウム$ の比率は0.2～30であるが、好ましくは、0.2

～20である。0.2以下では、成長速度向上に余り効果なく又、複合セラミックスとして固溶又は、混合体となるジルコニウム又はハフニウム量が少く靱性向上に効果がない。30を越えると、 Al_2O_3 相比率が低くなつて、耐摩耗性が低下するので好ましくない。反応炉内の圧力は0.1～10Torr、好ましくは0.1～2Torrである。0.1Torr未満では、プラズマが不安定で、10Torrを越えると膜厚均一化に効果がなくなる。プラズマ13.56MHzの高周波電力等によつて発生出来るが、生成させる複合コーティング膜質は、反応温度や高周波電力によつて、結晶質あるいはアモルファス状又はこれらの混合体で得られる。傾向としては、結晶質が多いほど耐摩耗性に優れ逆にアモルファスが多くなると、靱性が良くなるので高周波電力と反応温度を選定することで、任意の膜質が得られる。このように、本発明では従来の Al_2O_3 単体よりも靱性の高い膜質が得られるため、基体としては超硬合金のほか、IVa、Va、VIa族元素の炭化物、窒化物、炭窒化物等の硬質相からなるサメット

及び、 Al_2O_3 を主成分とするセラミックスあるいは SiC , Si_3N_4 のセラミックス等の靱性の低い基体にも応用できる。さらに靱性の高い高速度鋼にも応用できる。以下実施例にて説明する。

(一) 実施例

実施例 1

市販の TiC コーティングチップ、型番 SNMN4 32 にて、以下の条件にて、 $Al_2O_3 - ZrO_2$ の被覆を行った。反応温度は $950^\circ C$ 反応圧力 2 Torr 13.56 MHz の高周波電力 500 W の条件下で 5μ 被覆した。

第 1 表 (% : 体積 %)

		ガス組成				$ZrCl_4$ / $AlCl_3$	X線回折による線高比 ZrO_2/Al_2O_3
		H_2	$AlCl_3$	CO	$ZrCl_4$		
実施例	No1	86	1%	8	5	5	$\frac{10}{100}$
	No2	71	1%	8	20	20	$\frac{25}{100}$
比較例	No3	94.8	1%	4	0.2	0.2	$\frac{2}{100}$
	No4	56	1%	8	35	35	$\frac{55}{100}$

上記の切削チップと比較のために市販の $6 \mu TiC$ に $5 \mu Al_2O_3$ をコーティングしたもの (No 5) で

第 2 表 (% : 体積 % を示す)

	試料 No	ガス組成				$HfCl_4$ / $AlCl_3$	母材	X線回折による線高比 HfO_2/Al_2O_3
		H_2	$AlCl_3$	CO_2	$HfCl_4$			
実施例	No 6	90%	1%	4%	5%	5	サメット	$8/100$
	No 7	71	1%	8	20%	20	"	$23/100$
	No 8	86	1%	8	5%	5	セラミックス	$12/100$
比較例	No 9	56	1%	8	35%	35	サメット	$62/100$
	No 10	56	1%	8	35%	35	セラミックス	$58/100$

比較のために、従来の CVD 法で $5 \mu Al_2O_3$ コーティングしたサメット (No 11)、セラミックス (No 12) を実施例 1 と同様の条件で切削テストを行った。この結果フランク摩耗が No 6 ~ No 10 まで各 $0.21 mm$, 0.24 , 0.36 , 0.16 , 0.34 であり、No 11, 12 では 0.42 , 0.38 であつた。

実施例 3

SKH4 に実施例 1 No 2 の反応ガス条件で $Al_2O_3 - ZrO_2$ を $550^\circ C$, 反応圧力 1 torr, 1KW の高周波電力下でプラズマ CVD 法で 3μ 生成させた。(No 13) 比較のために、 $5 \mu TiC$ をコーテ

下記の条件で切削テストを行った。

被削材 SCM435

切削条件 $V = 400 \text{ m/min}$

$f = 0.3 \text{ mm/rev}$

$d = 1.5 \text{ mm}$

3 分間切削したところ、No 1 ~ No 4 はフランク摩耗量が各 0.25 mm , 0.27 , 0.32 , 0.45 で No 5 は 0.63 mm であつた。

実施例 2

10 容量 % の結合相 (Co, Ni) で硬質相が 60 % TiC , 8 % TiN , 2 % MO_2C 残 WC の組成からなるサメット及び 95 % $Al_2O_3 - 5 \%$ TiC のセラミックスを基体として、下記の条件で 5μ の $Al_2O_3 - HfO_2$ をコーティングした。(反応温度: $1000^\circ C$, 圧力: 2 torr, 300 W)

コーティングしたコーティングハイス (No 14) と、ハイス (SKH4) No 15 を被削材 SCM435 を $V = 40 \text{ m/min}$, $d = 2 \text{ mm}$, $f = 0.1 \text{ mm/rev}$ で 30 分間切削したところ、No 13 はフランク摩耗が 0.02 mm , No 14 が 0.16 mm , No 15 は、15 分間で切削不能となつた。

実施例 4

第 1 表、第 2 表の No 2 および No 6 のガスを混合させて実施例 1 と同様の条件でコーティングし、実施例 1 と同様の条件で切削テストしたがフランク摩耗量は 0.22 mm であつた。

代理人 弁理士 上 代 哲 司

